

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-98407

|                        |      |         |                       |
|------------------------|------|---------|-----------------------|
| ⑬ Int.Cl. <sup>4</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号  | ⑭ 公開 昭和60年(1985)6月1日  |
| G 02 B 6/10            |      | 7370-2H |                       |
| 6/00                   |      | 7370-2H |                       |
| // C 08 F 220/14       |      | 7308-4J |                       |
| 220/18                 |      | 7308-4J |                       |
| G 02 B 1/04            |      | 8106-2H | 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁) |

⑮ 発明の名称 低損失光繊維

⑯ 特 願 昭58-206649

⑰ 出 願 昭58(1983)11月2日

|         |               |     |               |             |
|---------|---------------|-----|---------------|-------------|
| ⑱ 発 明 者 | 立 上           | 義 治 | 高槻市塚原2丁目10番1号 | 住友化学工業株式会社内 |
| ⑱ 発 明 者 | 藤 田           | 桂 丸 | 高槻市塚原2丁目10番1号 | 住友化学工業株式会社内 |
| ⑱ 発 明 者 | 古 田           | 元 信 | 高槻市塚原2丁目10番1号 | 住友化学工業株式会社内 |
| ⑱ 発 明 者 | 田 村           | 俊 文 | 高槻市塚原2丁目10番1号 | 住友化学工業株式会社内 |
| ⑲ 出 願 人 | 住友化学工業株式会社    |     |               |             |
| ⑲ 代 理 人 | 弁理士 諸石 光熙 外1名 |     |               |             |

明 細 書

1. 発明の名称

低損失光~~伝送~~繊維

2. 特許請求の範囲

メタクリル酸シクロヘキシル系化合物10～40重量%を含有した重水素化メタクリル酸メチルを主体とする重合体を芯成分し、該芯成分よりも少なくとも8%小さい屈折率を有する透明重合体をさや成分とすることを特徴とする低損失光~~伝送~~繊維。

3. 発明の詳細な説明

本発明は耐屈性にすぐれた低損失光~~伝送~~繊維に関する。

光~~伝送~~繊維は、従来ガラス系材料を基体として製造され、光信号伝送媒体として機器間や機器内の計測制御用、データ伝送用あるいは医療用、装飾用や画像伝送用として広く利用されている。しかし、ガラス系材料を基材とした光~~伝送~~繊維は、内径の細い繊維にしないと可撓性に乏しいという欠点があり、又、断線しやすいと

と、比重が大きいこと、およびコネクタを含めて高価であることなどの理由から、最近これをプラスチックで作る試みが種々提案されている。

プラスチックを使用した場合の大きな特徴は軽量であること、内径の太い繊維でも強靱で可撓性に富むこと、従って、高開口度、大口径が可能であり、受発光素子との結合が容易なことなど操作性にすぐれていることが挙げられる。プラスチックを用いてこのような光~~伝送~~繊維を製造する一般的な方法は、屈折率が大きく、かつ光の透過性が良好なプラスチックを芯成分とし、これよりも屈折率が小さく、かつ透明なプラスチックをさや成分とした芯-さや構造を有する繊維を形成するものである。この方法は、芯-さや界面で光を反射させることにより、光を伝送するものであり、芯とさやを構成するプラスチックの屈折率の差の大きいものほど光伝送性にすぐれている。

光透過性の高いプラスチックとしては、無定

形の材料が好ましく、工業的にはポリメタクリル酸メチルや、ポリスチレンが注目される材料である(例えば、特公昭43-8978号公報特公昭53-21660号公報)。

しかし、このようなプラスチック光伝送繊維は無機ガラスで製造される光伝送繊維に比べ光伝送損失が大きいという欠点があった。即ちプラスチック光伝送繊維の伝送損失の要因は、本質的にそれを構成する炭素-水素の赤外振動の高周波に起因するものであり、脂肪族炭素に結合する水素の炭素-水素赤外吸収振動の7倍音が波長560nmに、6倍音が645nmに、5倍音が760nmにあられ、芳香族炭素に結合する水素の炭素-水素赤外吸収振動の7倍音が波長530nm、6倍音が610nmに、5倍音が710nmに現われる。これらの吸収のすそのために、いわゆる損失の窓における光伝送損失が大きくなっている。このために、炭素-水素の吸収振動を小さくあるいは無くする方法として、水素を重水素に置換し、C-Dの吸収振動

を消失させる方法が考案されている。たとえばメタクリル酸メチルを重水素化した樹脂を芯とした光伝送繊維が既に提案されている(特開昭54-65555号)。この光伝送繊維は、可視光域から近赤外光域にわたり、低損失である(或能俊邦、藤木直也、奈良茂男、Polymer Preprints, Japan 20, 544(1981))。しかしながら、重水素化メタクリル酸メチルを芯材とする光伝送繊維は吸湿性が高く、吸湿にもとづく損失増は、周囲環境の相対湿度によって一義的に決定され、相対湿度60%では840nmで550dB/km、746nmで450dB/kmの損失増がみとめられ、従って近赤外用光源を用いるシステムの光伝送繊維としては使用出来ないことがわかった。

本発明者らは耐湿性と可撓性にすぐれ、かつ、可視光域から近赤外光域の広い範囲にわたり低い導光損失を示す光伝送性にすぐれたプラスチック光伝送繊維の開発を鋭意検討した結果、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、メタクリル酸シクロヘキシル系化合物10~40重量%(以下、単に%と記す)を含有した重水素化メタクリル酸メチルを主体とする重合体を芯成分とし、該芯成分よりも少なくとも8%小さい屈折率を有する透明重合体をさや成分とすることを特徴とする耐湿性と可撓性にすぐれた低損失光伝送繊維を提供するものである。

本発明の光伝送繊維は常温から80℃附近までの温度範囲において芯成分にポリメタクリル酸メチルを使用した従来から提案されている光伝送繊維に比べ、湿度の増大と共に生ずる導光損失の低下の割合が少なく光信号伝送媒体としての信頼性をいちじるしく高めうるものである。

本発明において芯成分重合体の製造に使用されるメタクリル酸シクロヘキシル系化合物としては、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸メチルシクロヘキシルおよびメタクリル酸ジメチルシクロヘキシルなどをあげることが出来る。

本発明に用いる重水素化メタクリル酸メチルを主体とする芯成分重合体には、その構成成分としてメタクリル酸シクロヘキシル系化合物を10~40%含有させることが必要である。10%未満では、耐吸湿性改善効果が十分でなく、40%を超えると機械的性質、特に可撓性が不十分であり、実用上好ましくない。重水素化メタクリル酸メチルにはd8~d8-1体までであるが就中d8-1体が好ましい。尚、重水素化メタクリル酸メチルと共に重水素化スチレンを用いて共重合体を形成することもできる。

本発明の芯成分重合体は、懸濁重合法および塊状重合法など従来の公知の方法で製造することができる。ただし懸濁重合法においては、多量の水を使用するため、その中に含まれる異物が重合体中に混入しやすく、又、その脱水工程においても異物が混入する可能性があるため、必要ならば、濾過法や蒸留法によりゴミなどの異物を除去したのち重合する。さらに望ましい方法としては、まず芯成分の重合体を高温下

で連続塊状重合工程およびそれにつづく残存未反応単量体を主体とする揮発分の連続分離工程の2工程で製造し、さらに、この芯成分の重合体の製造段階と光伝送繊維の製造段階とを連続した工程で行なう方法がある。また、芯成分を塊状重合し、ついで、得られた重合体からの芯成分の形成及びさや成分形成を共に二重押出し法によりおこなう製造法も望ましい方法である。

上記各重合において用いられるラジカル重合開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサニールニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、アゾビスイソブタノールジアセテート、アゾ-tert-ブタン等のアゾ化合物ならびにジ-tert-ブチルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド等の有機過酸化化合物があげられる。これら重合

開始剤の添加割合は、単量体に対して0.001~1モル%であるのが好ましい。

又、重合系中には分子量を制御するために連鎖移動剤としてtert-ブチル、n-ブチル、n-オクチル、及びn-ドデシルメルカプタン等が、単量体に対して約1モル%以下添加される。

一方、さや成分重合体の製造法は、従来の公知の方法で行なうことができる。さや成分重合体の場合は、芯成分重合体の場合ほど製造法による光伝送性への影響は認められないので、特にゴミなどの異物が混入しないようにして、さらに必要ならば濾過法などによりゴミなどの異物を除去して、さや成分重合体の製造をおこなうのがよい。

芯成分とさや成分の割合は重量比で約70:30~98:2であり、好ましくは80:20~95:5である。また、芯-さや構造からなる光伝送繊維の外径は約0.15~1.5mmであり、好ましくは約0.20~1.0mmである。

一方、本発明を構成する他の重要な要素であ

るさや成分としては、芯成分よりも少なくとも3%小さい屈折率を有する透明樹脂、又は弗素ゴムが用いられる。屈折率の差が3%より小さい場合、さや成分による光の反射割合が小さくなり導光損失が大きくなる。具体的な屈折率としては1.42以下であるのが好ましく、結晶性でなく無定形に近い重合体で、かつ、前記芯成分との接着性が良好なものが望ましい。

好ましい透明樹脂としては、弗素樹脂、熱可塑性弗素ゴムおよび弗素ゴムが挙げられる。弗素樹脂としては、例えば、ビニルフルオライド、ビニリデンフルオライド、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロペン、トリフルオロメチルトリフルオロビニルエーテル、パーフルオロプロピルトリフルオロビニルエーテル、メタクリル酸パーフルオロイソプロピル、メタクリル酸パーフルオロtert-ブチルなどの含弗素重合体をあげることができる。これらの中で、特に好ましい弗素樹脂としては、ビニリデンフルオライド-テトラ

フルオロエチレン共重合体、トリフルオロエチレン-ビニリデンフルオライド共重合体、ビニリデンフルオライド-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロペン共重合体、メタクリル酸パーフルオロイソプロピル重合体、メタクリル酸パーフルオロtert-ブチル重合体を挙げるができる。

また熱可塑性弗素ゴムは分子内に弗素ゴム相からなるソフトセグメントと弗素樹脂相からなるハードセグメントを有し、常温において弗素樹脂相で物理的な架橋がおこなわれてゴム弾性を有し、融点以上の高温では熱可塑性プラスチックと同様な挙動を有するものである。

ソフトセグメントをなす弗素ゴム相としては、ビニリデンフルオライド/ヘキサフルオロプロピレンまたはペンタフルオロプロピレン/テトラフルオロエチレン(モル比45~90:5~50:0~85)ポリマーおよびパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)/テトラフルオロエチレン/ビニリデンフルオライド(モル比

15~75:0~85:0~85)ポリマーから選択された分子量80,000~1,200,000の弗素ゴム10~95部とハードセグメントをなす弗素樹脂相としてはビニリデンフルオリド/テトラフルオロエチレン(モル比0~100:0~100)ポリマーおよびエチレン/テトラフルオロエチレン(モル比40~60:60~40)のポリマーから選択された分子量10,000~400,000の弗素樹脂5~90部が結合した熱可塑性弗素ゴムをあげることができる。熱可塑性弗素ゴムの代表的なものとしては、ダイエルサーモプラスチック(ダイキン工業(株)社製)があげられる。

また好ましい弗素ゴムとしては、ビニリデンフルオリド-ヘキサフルオロプロペン共重合体、ビニリデンフルオリド-ペンタフルオロペン共重合体、ビニリデンフルオリド-クロロトリフルオロエチレン共重合体、などをあげることができる。ことに好適にはビニリデンフルオリド-ヘキサフルオロプロペン共重合体である。

$$\alpha(\text{dB/km}) = \frac{10}{L} \log \left( \frac{I}{I_0} \right)$$

この式において $\alpha$ 値が小さいほど光伝送性はすぐれていることを示している。

また耐湿性試験は得られた光伝送繊維を所定の湿度条件に設定した恒湿槽に静置し、24時間経過後に取出し、上記の方法で導光損失を求めた。測定は1時間以内におこなった。

#### 実施例1

実質的に弗素の存在しない密閉系の重合装置内で蒸留を行った重水素化メタクリル酸メチル-8 単量体70部に、メタクリル酸シクロヘキシル28部、アクリル酸メチル2部、アゾ-1,1'-ブタン0.14部、n-ブチルメルカプタン0.18部をいずれも蒸留によって添加した。この単量体混合物を十分混合し、180℃、48時間でバルク重合させたのち、徐々に昇温し、最終的に180℃、24時間加熱し重合を完結させて芯成分重合体をえた。

本発明は上述のごとく、芯-さや構造を有する光伝送繊維において、芯成分に特定の重合体を使用することにより、従来のプラスチック光伝送繊維の適用湿度範囲を大巾に拡大することができる低損失光伝送繊維を提供するものでありその工業的価値はきわめて高いものである。常用湿度を相対湿度75%以上とすることができることから、たとえば自動車、船舶、ロボット等への適用を可能とするものである。

次に本発明を実施例により更に詳細に説明するが本発明はこれによってなんら限定されるべきものではない。

なお、実施例中の導光損失の測定にはハロゲンタングステンランプを光源とする回折格子分光器を用い、650nm波長における被測定光伝送繊維と基準光伝送繊維の出力強度をシリコンフォトダイオードで読みとった。繊維長 $L$ (km)の異なる光伝送繊維の入口および出口での光の強さをそれぞれ $I_0$ 、 $I$ とし、次式により導光損失 $\alpha$ を求めた。

( $\eta_{250}^{\text{クロロホルム}}$  0.60,  $n_D^{20}$  1.49)この重合体を

210℃で溶解紡糸し、直径0.85mmの繊維をえながら更に芯成分としてメタクリル酸-2-トリフルオロメチル-8,8,8-トリフルオロプロピル-メタクリル酸メチル共重合体(共重合比:90:10(%))、 $n_D^{20}$  1.40、溶解粘度 $1.0 \times 10^4$ ポイズ(220℃)のヘキサフルオロメタキシレン80%溶液を塗布しながら膜厚0.1mmの芯-さや構造からなる光伝送繊維をえた。

導光損失を測定したところ、840nmの波長において110dB/kmであった。

該光伝送繊維を相対湿度90%、40℃に24時間静置したのち、導光損失を測定したところ140dB/kmであった。

#### 実施例2~8

実施例1と同様な操作により、芯成分および芯成分重合体をかえて光伝送繊維(0.85~0.75mmφ)をえたのち、840nmの波

長における耐湿性試験をおこなった。

いずれもすぐれた耐湿性を示す光伝送繊維で

あった(表1)。

表 1

| 実施例 | 芯成分重合体  |   |                              | さや成分重合体  |                              | 導光損失(840nm) |                 |       |         |
|-----|---|---|------------------------------|--|------------------------------|-------------|-----------------|-------|---------|
|     | 成分単量体及び組成(重量%)  | クロロホルム<br>n <sub>D</sub> <sup>20</sup><br>25℃ | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | 成分単量体及び組成(モル%)   | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | 初期 耐湿性試験    |                 |       |         |
|     |   |   |                              |  |                              | (dB/km)     | (条件)<br>相対湿度(%) | 温度(℃) | (dB/km) |
| 2   | メタクリル酸4-メチルシクロヘキシル:重水素化メタクリル酸メチル:<br>アクリル酸ブチル = 15 : 83 : 2           | 0.62  | 1.49                         | ビニリデンフルオライド-ヘキサフル<br>オプロペン共重合体、ダイエル<br>G901(ダイキン工業(株)社製、<br>フッ素ゴム) | 1.89                         | 120         | 75              | 50    | 170     |
| 8   | メタクリル酸2,6-ジメチルシ<br>クロヘキシル:重水素化メタクリ<br>ル酸メチル:アクリル酸メチル =<br>10 : 98 : 2 | 0.71  | 1.49                         | ビニリデンフルオライド:テトラフ<br>ルオロエチレン<br>= 70 : 30                           | 1.40                         | 150         | 90              | 50    | 190     |

## 比較例 1

芯成分として、重水素化メタクリル酸  
~~メチル~~メチル- $d_8$ -アクリル酸メチル  
 98 : 2 % (C<sub>4</sub>)<sub>25°C</sub> クロロホルム : 0.70,  $n_D^{20}$  : 1.49  
 を合成した以外は実施例 1 と同様な芯や成分  
 を用いて同様な操作により光伝送繊維をえた。  
 導光損失を測定したところ、840 nm にお  
 いて、90 dB/km であった。該光伝送繊維を  
 相対湿度 90 %、50 °C に 24 時間静置した  
 のち、導光損失を測定したところ 750 dB/  
 km であり伝送損失がいちじるしく増大した。

## 比較例 2 および 3

比較例 1 と同様な芯成分を用い、さや成分  
 として実施例 2 および 3 を用いて光伝送繊維  
 をえた。導光損失を測定したところそれぞれ  
 120 dB/km, 90 dB/km であった。これら  
 の光伝送繊維を相対湿度 90 %、50 °C に  
 24 時間静置したのち、導光損失を測定した  
 ところ、それぞれ 780 dB/km と 600 dB/km  
 であり、伝送損失がいちじるしく増大した。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

## **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**